

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-066112

(43)Date of publication of application : 02.03.1992

(51)Int. Cl.

B01D 61/38

B01D 65/00

B01D 69/00

(21)Application number : 02-175779

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 03.07.1990

(72)Inventor : KAMEI EIICHI  
OKUSHITA YOJI  
AMANE TAKASHI

(54) DETERMINATION OF TRANSPORTATION CONDITION IN MEMBRANE TRANSPORT

(57)Abstract:

PURPOSE: To determine transportation conditions by forming a monomolecular film of a water-insoluble amphiphilic compound having a functional group which interacts with specific substance on the surface of water and obtaining the mutual relation between a limiting area formed by compressing the film and pH of said water.

CONSTITUTION: A membrane is used to determine the conditions under which specific substances, e.g. Ga, In, Sc, etc., are selected and distributed from a plurality of substances contained in water, in which a monomolecular film of an amphiphilic compound, which has, in its one molecule, both functional group which interacts with said specific substances, e.g. chelate formation group, and hydrophobic group such as phenyl group or alkyl group, is formed on the surface of said water. The monomolecular film is compressed to obtain a limiting area, so that said conditions are determined based on the mutual relation between said area and pH of said water. As a result, interactions between specific substances such as valuable metal etc., and amphiphilic compound can be obtained precisely, also making it possible to determine transportation and separation conditions with a high degree of reliability.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection][Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

B W

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-66112

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

B 01 D 61/38  
65/00  
69/00

識別記号

5 0 0

庁内整理番号

8014-4D  
8014-4D  
8822-4D

⑭ 公開 平成4年(1992)3月2日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全11頁)

⑮ 発明の名称 膜輸送における輸送条件の決定方法

⑯ 特 願 平2-175779

⑰ 出 願 平2(1990)7月3日

⑱ 発 明 者 亀 井 衛 一 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑲ 発 明 者 奥 下 洋 司 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

⑳ 発 明 者 天 根 隆 志 大阪府枚方市中宮北町3番10号 宇部興産株式会社枚方研究所内

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号

㉒ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

明 細 書

1. 発明の名称

膜輸送における輸送条件の決定方法

2. 特許請求の範囲

(1)膜を用いて水中に含有される複数の物質から特定物質を選択的に輸送、分離する際の特定物質の輸送条件を決定する方法において、上記特定物質と相互作用する官能基を有する水不溶性の両親媒性化合物の単分子膜を上記水面に形成させ、次いで、該単分子膜を圧縮させて極限面積を求め、該極限面積と上記水のpHとの相関関係に基づいて上記輸送条件を決定することを特徴とする膜輸送における輸送条件の決定方法。

(2)上記特定物質が金属イオンであることを特徴とする請求項(1)記載の膜輸送における輸送条件の決定方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、膜を用いて物質を選択的に輸送する条件を決定する方法、更に詳しくは、膜を用いて

水中の特定の金属イオンを選択的に輸送し、特定の金属イオンを分離回収する際の輸送条件の決定及び特定の金属イオンの選択性の予測を行う方法に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

科学技術の発展と共に、また、物質利用の多様性が増大するのに伴い、目的とする物質を得るための選択的な分離技術に対する要求はますます増大し、その技術も高度化している。特に、ガリウム、インジウム、スカンジウム等の有価金属は、次世代電子産業、光産業を担う戦略物質として注目を集め、今後著しい需要の増大が見込まれている。しかしながら、これらはいずれも単独の鉱石をもたず、アルミニウム、亜鉛、鉄などの原鉱石に僅かずつ含まれた状態で広く分布しているため、それぞれの金属イオンを選択的に分離回収する様々な方法が提案されている。

例えば、人工膜を用いて上記各有価金属を水圏から選択的に分離回収する方法は、従来からある溶媒抽出法、沈降法、水銀アマルガム法、吸着

法に比べ、溶媒、水銀等による環境汚染がなくクリーンであり、有価金属の回収効率及びその選択性に優れ、また、工程が簡便で省エネルギーをすることができる分離回収法であるため、近年注目を集めている。現在、このような有価金属の分離回収に用いられている人工膜としては、金属とキレートを形成する親水性の官能基（キレート形成基）と、フェニル基、アルキル基等の疎水性基との両方を一分子中に有する両親媒性化合物を含む膜あるいはキレート形成基を化学的に結合した疎水性高分子膜等が挙げられる。

上記人工膜を用いて水相から金属イオンを選択的に輸送して金属イオンを分離回収する工程において、高選択的且つ高効率に目的金属イオンを輸送するには、分離回収に用いられる膜と水との界面での膜におけるキレート形成基と金属イオンとの相互作用を的確に把握し、適正な輸送条件を設定する必要がある。

そこで、従来における、キレート形成基と金属イオンとの相互作用を的確に判断する方法として

つまり、従来の方法では、金属イオンと両親媒性化合物との相互作用を上記吸着率、分配係数に基づいて認識することによって該両親媒性化合物を含浸した膜の選択輸送能を予測するようにしていた。例えば、二種類の金属イオンの混合水溶液から目的金属イオンを最も高い選択性をもって輸送し、分離回収する条件を決定するだけでも少なくとも48種類試料、平均して96種類の試料についての金属イオンの濃度を測定する必要があり、その輸送条件の決定には多くの手間と時間を費やしている。更に、分離回収を目的とするガリウム、インジウム、スカンジウムなどの有価金属は、一般に、共存する金属イオンの数百分の一程度の低濃度で存在するため、この水溶液が上記両親媒性化合物あるいはこれを疎水性有機溶剤に溶解した溶液と接触させた場合には、分離回収を目的とする金属イオンの濃度は更に低下し、目的とする金属イオンの濃度測定は困難となって、得られる測定値の信頼性が一層低下することになる。従って、このような測定値から求められる目的金属イ

は、キレート形成基を有する両親媒性化合物あるいはこれを疎水性有機溶剤に溶解して作成した溶液と、分離回収を目的とする金属イオンを含む種々のpHの水溶液とを互いに接触させた状態で所定時間激しく攪拌して金属イオンをキレート形成基に結合させ、水溶液中の金属イオンの濃度変化を測定し、得られた平衡時の吸着率あるいは分配係数から金属イオンとキレート形成基との相互作用の有無を判断するようにしていた。

しかしながら、従来の方法には、例えば、次のような課題があった。

- ①水溶液中の金属イオン濃度を測定しなければならない。
- ②pHの異なる水溶液を少なくとも4種類、平均6種類準備する必要がある。
- ③平衡に達するまでの攪拌時間は各々少なくとも4時間、平均して8時間は要し、平衡に達するまで少なくとも6種類の試料、平均8種類の試料それぞれの金属イオン濃度の測定が必要となる。

オンの吸着率及び分配係数は極めてあいまいであるため、これらの吸着率及び分配係数が、分離回収を目的とする溶液中に低濃度で存在している金属イオンと膜界面における両親媒性化合物との相互作用を的確に反映した数値とは言いがたい。即ち、より実際に近い溶液系から膜を用いて目的の金属イオンを選択的に輸送し、分離回収する場合において、膜の選択性及び膜輸送条件を上記方法によって得られた結果に基づいて相互作用を予測し、決定しようとする従来の方法は膜輸送条件の決定方法として適当な方法とは言いがたいものである。

従って、本発明の目的は、有価金属等の特定物質と両親媒性化合物との相互作用を精度良く把握することができ、高い信頼性をもった輸送、分離条件を決定することができる膜輸送における輸送条件の決定方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

本発明者らは、膜を用いた水中の一定物質の選択的な輸送における選択性の予測方法及び的確な輸送条件の決定方法について従来法の決定を克服

した新規な方法を確立すべく鋭意検討を重ねた結果、水-空気界面での両親媒性化合物と金属イオンとの相互作用が水中の金属イオンと膜中に含有される両親媒性化合物との相互作用を的確に反映していることを知見した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、膜を用いて水中に含有される複数の物質から特定物質を選択的に輸送、分離する際の特定物質の輸送条件を決定する方法において、上記特定物質と相互作用する官能基を有する水不溶性の両親媒性化合物の単分子膜を上記水面に形成させ、次いで、該単分子膜を圧縮させて極限面積を求め、該極限面積と上記水のpHとの相関関係に基づいて上記輸送条件を決定することを特徴とする膜輸送における輸送条件の決定方法を提供するものである。

以下、本発明について詳述する。

本発明において用いられる膜は、水中の特定物質に対して化学的あるいは物理化学的な相互作用をする官能基を有する膜であれば、その膜の成形形態は特に制限されない。ここで相互作用の対象

である。上記膜は、キレート形成基を有する両親媒性化合物と金属イオンとの相互作用によって膜の最も重要な機能である選択性を有しておれば良いが、物質透過性、膜の安定性、膜の取扱い易さ、操作の簡便さ等を考慮すると含浸膜が好ましい。

上記両親媒性化合物を構成するキレート形成基は、特に制限されるものはなく、金属イオンとキレートを形成する従来公知の官能基を挙げることができる。また、上記疎水性基としては、飽和脂肪族炭化水素、不飽和脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素等を挙げることができる。炭素数が8〜30の飽和脂肪族炭化水素、不飽和脂肪族炭化水素が好ましい。上記含浸膜及び乳化膜を調製する際に用いられる疎水性の有機溶剤は、水に対する溶解度が極めて小さいものであり、該有機溶媒としては、例えば、ケロシン、キシレン、トルエン、ジエチルベンゼン、四塩化炭素、テトラクロルエタン、1-オクタノール、1-デカノールあるいはジフェニルエーテル、またはこれらと同等の疎水性を有する有機化合物を挙げること

となる特定物質としては、例えば、ガリウム、インジウム、スカンジウム等のように水圏に存在し得る有価金属等の希少物質を挙げることができ、また、上記官能基としては、従来公知ものが挙げられるが、特定物質がガリウム、インジウム、スカンジウム等の金属イオンの場合には、金属イオンとキレートを形成するものが好ましい。また、上記膜としては、例えば、含浸膜、乳化膜、高分子ブレンド膜及び疎水性膜を挙げることができる。上記含浸膜は、特定の金属イオンとキレート結合等の相互作用をする親水性の官能基（キレート形成基）とフェニル基あるいはアルキル基等の疎水性基の両方を一分子中に有する両親媒性化合物を疎水性の有機溶剤に溶解し、これを疎水性高分子多孔膜に含浸させた膜であり、上記乳化膜は、界面活性剤によって安定化させた膜であり、上記高分子ブレンド膜は、上記両親媒性化合物を高分子にブレンドし、これを膜状に成形することによって調製されたブレンド膜であり、また、上記疎水性膜は、キレート形成基を化学的に結合させた膜

ができる。また、上記疎水性高分子多孔膜は、微細な貫通孔を多数有する膜状高分子素材であり、該膜状高分子素材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリメチルアクリレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデン、テフロン、シリコンゴム等を挙げることができる。膜の形状は、平膜、あるいは中空糸膜のいずれであってもよい。

本発明における両親媒性化合物の単分子膜は、有機溶媒に溶解された両親媒性化合物を水面に滴下し、有機溶媒を蒸発させることによって水面に形成される単分子膜からなる両親媒性化合物の膜である。

また、本発明における両親媒性化合物の極限面積は、水面に形成された単分子膜を圧縮することによって求めることができる。具体的には以下の如くして行われる。四弗化エチレン樹脂あるいは四弗化エチレン樹脂でコーティングされた金属など疎水性の大きい材料で作製されたトラフに、該



トラフの上部から0.5～2mmを超えるまで輸送を目的とする金属イオン及び／または共存することが考えられる金属イオンを含む種々のpHの水溶液を加え、これをサブフェーズとする。この水面上に両親媒性化合物の溶液を展開し、溶液中の溶媒を蒸発させた後、一定速度で水面上の単分子膜をトラフの上部に沿って圧縮し、水面上の膜の面積(A)と表面圧( $\pi$ )とをそれぞれ測定し、それぞれの関係を $\pi$ -A曲線として得る。得られた $\pi$ -A曲線から両親媒性化合物の一分子がその測定温度で水面上に占める最小の面積(極限面積)を求め、求められた極限面積をpHに対してプロットする。この際、サブフェーズ中に金属イオンが存在しない場合には、pHが変化しても $\pi$ -A曲線は変化せず極限面積は一定値を示す。ところが、サブフェーズが金属イオンを含む水溶液である場合には、極限面積は一定のpHから増大し始め、一定のpH域で増大を続け、更にpHが高くなると変化せず一定値になる。この測定の再現性は極めて高く、求められる極限面積の値は $\pm 3\%$ 以内

り始めるpH値が低いほど、水面上に展開した両親媒性化合物とサブフェーズ中の金属イオンとの相互作用が大きくなる。即ち、種々のpHの種々の金属イオンの単独あるいは混合水溶液をサブフェーズとして両親媒性化合物の $\pi$ -A曲線を作成し、極限面積とpHとの関係を求めることによって、両親媒性化合物を含む膜あるいは両親媒性化合物を構成しているキレート形成基を化学的に結合させた疎水性高分子膜を用いて金属イオンの輸送、分離を行う場合のキレート形成基と水中の金属イオンとの相互作用を判断し、膜を用いた金属イオンの選択的な分離回収における選択性の予測及び的確な輸送条件の決定が可能となる。

而して、本発明における $\pi$ -A曲線を得るために、両親媒性化合物の表面圧( $\pi$ )と単分子膜の面積(A)とを測定する装置は、トラフ、表面圧測定機、自動水面圧縮機から成されるものであればどのようなものでもよく、また、それぞれを適宜組み合わせで作製した装置を用いてもよいが、公知の市販のラングミュアー・プロジェクト膜作

に収まる。また、該極限面積が増大し始めてから一定値になるまでのpH値の変化幅は金属イオンの種類に関係なく約0.5で、ほぼ一定である。更に、極限面積及び極限面積の変化が起こるpH域はサブフェーズの金属イオンによって固有の値を示す。一方、サブフェーズが金属イオンの混合水溶液である場合でも、一定の操作で各金属イオンについて互いに干渉されず、上記関係がそれぞれ独立して成立する。即ち、各々の金属イオンの単独水溶液をサブフェーズとして得られる両親媒性化合物の極限面積とpHの関係において、極限面積の変化が起こるpH域が0.5以上離れておれば、サブフェーズ中の金属イオンの濃度及び濃度比に関係なく上記関係が成立する。従って、 $\pi$ -A曲線において低いpH域から極限面積の変化が起こる金属イオンの単独水溶液をサブフェーズとした場合の $\pi$ -A曲線は、上記混合溶液における上記各金属イオンのそれに一致し、共存している高いpH域から極限面積の増大が起こる金属イオンの影響を受けない。従って、極限面積の増大が起こ

製装置が好ましく用いられる。水面上に展開するキレート形成基を有する両親媒性化合物を含む溶液は、該両親媒性化合物と有機溶剤からなり、有機溶剤としては、該両親媒性化合物を測定温度で0.1mol・dm<sup>-3</sup>以上溶解し、且つ $S = \gamma_w - \gamma_{ow} - \gamma_o$  (ここで、 $\gamma_w$ は水の表面張力、 $\gamma_o$ は有機溶剤の表面張力、 $\gamma_{ow}$ は水と有機溶剤との界面張力である)で定義される拡張係数(S)が3～40である有機溶剤が好ましく用いられる。該有機溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、クロロホルム、ジエチルエーテル、石油エーテル等の疎水性有機溶剤の単独、これらを適宜混合した混合物あるいはこれらとメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド等の親水性有機溶剤との混合物等を挙げることができる。なかでも、拡張係数が5～30であるベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、

クロロホルム、石油エーテル等の疎水性有機溶剤を主成分とする有機溶剤が好ましく用いられる。また、溶液の濃度は、 $0.1 \sim 20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。該溶液の水面上への展開量は、トラフの面積、該溶液の濃度によって適宜選択されるが、圧縮する前に表面圧0であり、トラフ上の水面を $1/2$ ないし $4/5$ 程度圧縮する間に表面圧が極大を示し、水面上の単分子膜の崩壊を表す $\pi-A$ 曲線が測定できるような量が好ましい。水面上の単分子膜の圧縮速度は、 $1 \sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 80 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ 、特に好ましくは $10 \sim 60 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ である。サブフェーズ中の金属イオン濃度は水面上に展開する該両親媒性化合物のモル比で $10 \sim 500000$ 倍が好ましく、より好ましくは $20 \sim 300000$ 倍、特に好ましくは $50 \sim 200000$ 倍である。上記表面圧( $\pi$ )及び上記面積( $A$ )の測定温度はサブフェーズの温度によって調節することができ、その好ましい測定温度は、 $2 \sim 50^\circ\text{C}$ 、より好ましくは

$5 \sim 30^\circ\text{C}$ である。上記表面圧( $\pi$ )及び上記面積( $A$ )の測定時間は、 $40 \sim 60$ 分が好ましい。また、該両親媒性化合物と金属イオンとの相互作用を明らかにするには、測定数を $7 \sim 8$ 個の試料で済ませることができる。

従って、本発明の膜輸送における輸送条件の決定方法によれば、従来法に比較して、測定時間が短く、測定数が少なくて済み、しかも、両親媒性化合物の使用量を少量で済ますことができる。

更に、本発明の方法によって評価した両親媒性化合物と金属イオン等の特定物質との相互作用から与えられる条件で膜輸送を行うと、両親媒性化合物を含む膜は、予測した通り、低いpHから極限面積の増大が起こる場合にはサブフェーズ中に存在する金属イオンをそれより $0.5$ 以上高いpHから極限面積の増大が起こる金属イオンとの混合系では金属イオンの濃度比に影響されることなく選択的に輸送することができる。従って、本発明の方法は、膜による水中の金属イオンの分離回収を効率よく行わしめるのに極めて効果的に輸送条

件を決定する方法であり、金属イオン以外の特定の有機物質を選択的に輸送する際の輸送条件の決定にも応用することができ、極めて価値の高い決定方法である。

#### (作用)

本発明によれば、膜を用いて水中の特定物質、特にガリウム、インジウム、スカンジウム等の有機金属を輸送し、分離回収する際の輸送条件の決定方法及び選択性の予測をするに際して、特定物質と相互作用する官能基を有する水不溶性の両親媒性化合物の単分子膜を上記水面に形成させ、次いで、該単分子膜を圧縮させて極限面積を求め、該極限面積と上記水のpHとの相関関係に基づいて信頼性の高い輸送条件を高精度に決定することができる。

#### (実施例)

以下、下記実施例に基づいて本発明を更に詳しく説明する。尚、本発明は下記実施例に何等制限されるものではないことは言うまでもない。

#### 実施例1

pHが $1.57$ 、 $1.85$ 、 $2.06$ 、 $2.31$ 、 $2.96$ 、 $3.15$ 、 $3.16$ 及び $4.10$ で、 $\text{Ga}^{3+}$ 濃度が $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である水溶液をそれぞれ調製し、協和界面科学工業特許装置ラングミュアー・プロジェクト膜作製装置HBM-AP3形のトラフ(内寸、 $715 \text{ mm} \times 140 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ )に別個に $3 \text{ dm}^3$ ずつ注ぎ、トラフ上部より盛り上がった水溶液を四弗化エチレン樹脂がコーティングされたアルミニウム製の板( $240 \text{ mm} \times 29 \text{ mm} \times 5.6 \text{ mm}$ )で掃き、水面をトラフの上部から約 $0.5 \sim 1.0 \text{ mm}$ 盛り上がった状態に調節する。トラフの一方の端に設置してある水面圧縮機に四弗化エチレン樹脂がコーティングされたアルミニウム製の板(バリアー)( $240 \text{ mm} \times 29 \text{ mm} \times 5.6 \text{ mm}$ )を水面に接触し、且つトラフの短辺を跨ぐように静かに取付け、トラフのもう一方の端の近傍の水中にガラス製ウィルヘルミー板を浸し、その時の表面圧を0にする。続いて、ウィルヘルミー板を浸してある近のトラフの片端とバリアーとに囲まれた水面上に、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒド

ロキシアミンの  $2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  ベンゼン溶液約 0.1 ml をマイクロシリンジを用いて正確に 1 滴ずつ静かに展開する。約 10 分かけてベンゼンを水面上から蒸発させた後、 $14.0 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  の速度でバリアーの移動を開始し、水面上の単分子膜を  $23^\circ\text{C}$  で圧縮する。圧縮しながらそれに伴う表面圧 ( $\pi$ ) 及び水面上の単分子膜の面積 ( $A$ ) をそれぞれ連続的に測定し、約 40 分で第 1 図に示す一つの  $\pi-A$  曲線を得る。得られた  $\pi-A$  曲線から表面圧が急激に立ち上る直線部分を表面圧 0 に外挿し (第 1 図参照)、極限面積を求める。同様な操作を pH 3.77、3.99、4.15、4.49、5.02 及び 5.61 で、 $A$  の濃度が  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である水溶液をサブフェーズとして行い、各 pH での極限面積を求めた。得られた極限面積と pH との関係を示したものが第 2 図である。また、pH が 3.02 で濃度がいずれも  $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である  $\text{Ca}^{2+}-A$  の混合水溶液をサブフェーズとして上記操作を行った場合に得られる  $\pi-A$  曲線は、pH が 2.31 ~ 4.10 の  $\text{Ca}^{2+}$  水溶

液をサブフェーズとして測定した  $\pi-A$  曲線にほぼ一致する。

これらの結果から、金属イオン供給側の混合水溶液の pH を 2.5 ~ 3.5、輸送側の pH を 1 以下とすることによって、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンを含む疎水性膜は  $\text{Ca}^{2+}-A$  (1:1, モル比) 混合水溶液から  $\text{Ca}^{2+}$  を選択的に輸送し、分離することができることを示している。この予測に基づいて、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンの 1-デカノール-ケロシン (1:258、体積比) 溶液 (濃度  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を  $6.88 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$  含浸したポリプロピレン多孔平膜 (平均孔径  $0.27 \mu\text{m}$ 、空孔率 73%、膜厚  $30 \mu\text{m}$ ) を境にして左側 (L side) に pH が 3.0 の  $\text{Ca}^{2+}-A$  混合水溶液 ( $5 \times 10^{-2} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を 100 cm<sup>3</sup>、右側 (R side) に pH が 0.5 の水を 100 cm<sup>3</sup> 仕込み、 $23^\circ\text{C}$  で膜輸送を開始し、L side 及び R side の金属イオン濃度の経時変化を第 3 図に示した。

第 3 図に示す結果によれば、L side の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が経時的に高くなると共に、R side の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度が経時的に低下している一方、L side の  $A$  の濃度は殆ど変化せず、 $\text{Ca}^{2+}$  が上記含浸膜によって選択的に輸送されて  $A$  から分離されていることが判る。斯る事実から、水面上に形成された N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンの単分子膜と  $\text{Ca}^{2+}$  及び  $A$  との相互作用に関する情報が、上記含浸膜を用いて  $\text{Ca}^{2+}$  を選択的に輸送し、分離回収するに際して、pH の条件の決定及び金属イオンのその pH における選択性についての予測に極めて有用であることが判る。

#### 比較例 1

pH が 1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.80、5.38 及び 5.90 で、 $\text{Ca}^{2+}$  濃度が  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  である水溶液をそれぞれ 20 cm<sup>3</sup>、5 試料ずつ準備した。これに、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンの  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  1-デカノール-ケロ

シン (1:258、体積比) 溶液 30 cm<sup>3</sup> をそれぞれ加え、 $23^\circ\text{C}$  で激しく攪拌し、0.5、1、2、5、6 及び 8 時間ごとに水溶液中の  $\text{Ca}^{2+}$  濃度を測定した。

一方、pH が 2.50、3.00、3.50、4.00、4.80、5.38 及び 5.90 で、 $A$  の濃度が  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  水溶液についても上記と同様の操作を行い、水溶液中の  $A$  の濃度を測定した。次に各々の濃度測定値より分配係数を算出し、水溶液の pH に対してプロットした (第 4 図参照)。この第 4 図から、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンを含む疎水性膜による選択性の予測及び選択輸送をする条件を決定することは可能である。

しかしながら、下記第 1 表に示す結果から明らかなように、本比較例では各試料について濃度測定を必ず行わなければならない、更に実験数、測定時間、キレート剤の消費量のいずれも実施例 1 と比較しても、格段に劣っており、上記実施例 1 における単分子膜を利用した輸送条件の決定方法が



極めて有用であることが判る。

第1表

	実施例1	比較例1
実験数	14	9.6
測定時間 (h)	10	100
キレート剤の消費量 (g)	$5.25 \times 10^{-3}$	10.8

## 実施例2

pHが2.81、2.99、3.12、3.39、3.87、4.27及び5.15で、濃度が $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Al}^{3+}$ 水溶液をサブフェーズとした以外は、実施例1と同様の条件及び操作方法で表面圧及び単分子膜の面積を測定し、 $\pi$ -A曲線を得、更にこの $\pi$ -A曲線から極限面積を得た。得られた極限面積を実施例1の $\text{Ga}^{3+}$ 水溶液をサブフェーズとした場合の極限面積と共に水溶液中のpHに対してプロットし、pHと極限面積との関係を第5図に示した。また、pHが2.40で、 $\text{Ga}^{3+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ の濃度がそれぞれ $1 \times 10^{-3}$ 及び $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である $\text{Ga}^{3+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合

水溶液をサブフェーズとして、実施例1と同様の操作を行った。ここで得られた $\pi$ -A曲線は、第6図に示すようにpHが2.40の $\text{Ga}^{3+}$ 水溶液（濃度： $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）をサブフェーズとして測定した $\pi$ -A曲線と良く一致する。また、pHが2.40の $\text{Al}^{3+}$ 水溶液（濃度、 $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）をサブフェーズとして測定した $\pi$ -A曲線は第6図の二点鎖線である。

第5図及び第6図はそれぞれ供給側の金属イオンの水溶液のpHを2.3~2.7、輸送側のpHのpHを1.0以下とすることによって、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンを含む疎水性膜は $\text{Al}^{3+}$ が $\text{Ga}^{3+}$ よりモル比で388倍（重量比で150倍）過剰に共存する水溶液中からでも $\text{Ga}^{3+}$ を選択的に輸送し、分離することができることを示している。この予測に基づいて、実施例1と同一の含浸膜を境にして左側（L side）にpHが2.40の $\text{Ga}^{3+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合水溶液（ $1 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ - $1 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ - $2 \times 10^{-3}$ 、 $1 \times 10^{-3}$ - $3$

$\times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）を100 ml、右側（R side）にpHが0.5の水を100 ml仕込み、23℃で膜輸送を開始し、24時間後のR sideの金属イオン濃度を測定し、0時間のL sideの金属イオン濃度及び分離係数とともに第2表に示した。

第2表

$(M)_L \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		$(M)_R \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		分離係数 <sup>c)</sup>
$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ga}^{3+}$	$\text{Al}^{3+}$	
1.00	50	6.26	0.68	460
1.00	100	6.18	1.59	389
1.00	200	5.35	2.58	415
1.00	300	4.82	3.60	402

・キレート剤2の濃度： $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、

1-デカル/ケロシン1/2.58（体積比）

・溶液：初期pH、R side：pH 0.50、

L side：pH 2.40、

・溶液の温度：23℃

a)：L sideの初期濃度

b)：R sideの24時間後の濃度

c)：分離係数 $= ([\text{Ga}^{3+}]_R / [\text{Al}^{3+}]_R) / ([\text{Ga}^{3+}]_L$

$/ [\text{Al}^{3+}]_L)$

## 比較例2

pHが2.50、3.00、3.50、4.00及び4.80で、濃度が比較例1の $\text{Ga}^{3+}$ 濃度のモル比で388倍過剰である $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Al}^{3+}$ 水溶液のそれぞれ10 mlにN-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシアミンを4.365 g加え、23℃で激しく攪拌した。6時間後に濾過し、濾液中の $\text{Al}^{3+}$ 濃度を測定した。本比較例で比較例1における第4図に示す関係を得るのに約130 gのキレート剤を必要とした。また、本比較例におけるような高濃度の金属イオンとの相互作用を吸着法で確認するにはキレート剤を溶液（濃度 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）で使用すると極めて大量（1164 ml）に要するため、キレート剤を固体のまま加えた。また、本比較例での相互作用が固-液の不均一状態で起こるため、得られる情報の信頼性は低い。更に、pHが2.00~3.50の $\text{Ga}^{3+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合水溶液（ $1 \times 10^{-3}$ - $3.88 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）に上記キレート剤を加えて、吸着を行った場合には、水溶液中の $\text{Ga}^{3+}$ と $\text{Al}^{3+}$

$\text{Ca}^{2+}$ の濃度比 ( $(\text{Ca}^{2+}) / (\text{Al}^{3+})$ ) は減少するため、 $\text{Ca}^{2+}$ の濃度測定が困難となる。

上述のように、従来から行われている吸着法によって大量の $\text{Al}^{3+}$ 共存下での $\text{Ca}^{2+}$ のキレート剤に対する相互作用を評価する場合には、実験数が多く、測定時間がかかり過ぎ、多量のキレート剤が必要であるといった問題に加え、 $\text{Ca}^{2+}$ の濃度測定が困難になるため、相互作用自体の信頼性が低下する。従って、吸着法によって予測された相互作用に基づいてキレート剤を含む含浸膜を用いて、大量の $\text{Al}^{3+}$ が共存している $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合水溶液から $\text{Ca}^{2+}$ を選択的に輸送、分離する際の $\text{Ca}^{2+}$ の選択的な輸送条件を決定することは到底不可能である。

#### 実施例3

pHは0.81、1.21、1.62、1.91、2.45、2.98及び3.26で、濃度が $1 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Ca}^{2+}$ 水溶液、及びpHが1.98、2.36、2.96、3.41、3.56及び3.86で、濃度が $1 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の $\text{Al}^{3+}$ 水溶液をサブフェ

ーズとして用い、キレート剤として、N-ニトロソ-N-p-オクタデシルフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩を用いた以外は実施例1と同様に操作し、極限面積とpHの関係を得た。

この関係によれば、 $\text{Ca}^{2+}$ をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH 1.2付近から増大し始め、pH 2付近で増大を終了する。一方、 $\text{Al}^{3+}$ をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH 2.2付近から増大し始め、pH 3付近で増大を終了する。

#### 実施例4

これらの結果に基づいて、N-ニトロソ-N-p-オクタデシルフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩のケロシン溶液 (濃度 $2.46 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を $6.88 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 含浸させたポリプロピレン多孔平膜 (平均孔径 $0.27 \mu\text{m}$ 、空孔率73%、膜厚 $30 \mu\text{m}$ ) を境にして左側 (L side) にpHが2.50の $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合水溶液 ( $5 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を100cc、右側 (R side) にpHが0.5の水を100cc仕込み、23℃で膜輸送を行った。時間の経過と共に右側の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が増大し、左側の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が減少する。一方、 $\text{Al}^{3+}$ の濃度は殆ど変化しない。

従って、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ とキレート剤それぞれの相互作用のpH依存性 (極限面積とpHとの関係) に基づいて決定した上記膜輸送条件は、 $\text{Ca}^{2+}$ を選択的に輸送し、 $\text{Al}^{3+}$ との混合系から分離する条件として適切であることが判る。

過と共に右側の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が増大し、左側の $\text{Ca}^{2+}$ の濃度が減少する。一方、 $\text{Al}^{3+}$ の濃度は殆ど変化しない。

従って、 $\text{Ca}^{2+}$ 及び $\text{Al}^{3+}$ とキレート剤それぞれの相互作用のpH依存性 (極限面積とpHとの関係) に基づいて決定した上記膜輸送条件は、 $\text{Ca}^{2+}$ を選択的に輸送し、 $\text{Al}^{3+}$ との混合系から分離する条件として適切であることが判る。

始め、pH 2.5付近で終了する。一方、 $\text{Zn}^{2+}$ をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH 3.8付近から増大し始め、pH 4.5付近で終了する。

この結果に基づいて、N-ニトロソ-N-p-オクタデシルフェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩のケロシン溶液 (濃度 $2.46 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を $6.88 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 含浸させたポリプロピレン多孔平膜 (平均孔径 $0.27 \mu\text{m}$ 、空孔率73%、膜厚 $30 \mu\text{m}$ ) を境に左側 (L side) にpHが3.50の $\text{In}^{3+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ 混合水溶液 ( $5 \times 10^{-3}$ - $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) を100cc、右側 (R side) にpHが0.5の水を100cc仕込み、23℃で膜輸送を行った。その結果、時間の経過と共に右側の $\text{In}^{3+}$ 濃度が増大し、左側の $\text{In}^{3+}$ 濃度が減少する一方、 $\text{Zn}^{2+}$ の濃度は殆ど変化しない。従って、 $\text{In}^{3+}$ 及び $\text{Zn}^{2+}$ とキレート剤との相互作用のpH依存性 (極限面積とpHの関係) に基づいて決定した上記膜輸送条件は、 $\text{In}^{3+}$ を選択的に輸送し、 $\text{Zn}^{2+}$ との混合系から分離する条件として適切であることが判る。

始め、pH 2.5付近で終了する。一方、 $\text{Zn}^{2+}$ をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH 3.8付近から増大し始め、pH 4.5付近で終了する。

## 実施例5

pHが3.10、3.38、3.56、3.90、4.13、4.32、5.00及び5.70で、濃度が $1 \times 10^{-4}$  mol・dm $^{-3}$ のSc $^{3+}$ 水溶液、及びpHが3.85、4.18、4.21、4.62、4.95、5.48及び6.15であるFe $^{3+}$ -L-アスコルビン酸混合水溶液（濃度： $1 \times 10^{-4}$  -  $2 \times 10^{-2}$  mol・dm $^{-3}$ ）をサブフェーズとして用い、キレート剤として実施例1と同様のものを用いて実施例1と同様に操作して $\alpha$ -A曲線を得、更に、 $\alpha$ -A $_{2+}$ 曲線から得られた極限面積とpHの関係を得た。

この関係によれば、Sc $^{3+}$ をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH3.3付近から増大し始め、pH3.8付近で終了する。一方、Fe $^{3+}$ -L-アスコルビン酸混合水溶液をサブフェーズとした場合には、極限面積がpH3.85付近から増大し始め、pH4.3付近で終了する。

これらの結果に基づいて、N-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンの1-デカノール-ケロシン（1:258、体積比）溶液

と共に、高い信頼性をもった輸送、分離条件を決定することができる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はN-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンの水面上の単分子膜を圧縮して極限面積を求める際の表面圧と単分子膜の面積との関係（ $\alpha$ -A曲線）を示すグラフ、第2図は、Ca $^{2+}$ 及びAl $^{3+}$ それぞれを含むサブフェーズのpHとN-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンの極限面積とpHとの関係を示すグラフ、第3図はN-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシルアミンの含浸膜によってCa $^{2+}$ -Al $^{3+}$ 混合水溶液におけるCa $^{2+}$ を輸送、分離する際の各イオンの濃度変化を示すグラフ、第4図はCa $^{2+}$ 水溶液とAl $^{3+}$ 水溶液におけるキレート剤の疎水溶液と水との間のCa $^{2+}$ 及びAl $^{3+}$ の分配係数とpHとの関係を示すグラフ、第5図はCa $^{2+}$ の濃度を変えた場合の第2図相当図、第6図はCa $^{2+}$ -Al $^{3+}$ 混合水溶液におけるN-オクタデカノイル-N-フェニルヒドロキシルアミ

（濃度 $1 \times 10^{-4}$  mol・dm $^{-3}$ ）を $6.88 \times 10^{-3}$  cm $^2$ 含浸させたポリプロピレン多孔平膜（平均孔径0.27  $\mu$ m、空孔率73%、膜厚30  $\mu$ m）を境にして左側（L side）にpH3.90のSc $^{3+}$ -Fe $^{3+}$ -L-アスコルビン酸混合水溶液（ $5 \times 10^{-2}$  -  $5 \times 10^{-3}$  -  $1 \times 10^{-4}$  mol・dm $^{-3}$ ）を100 cm $^3$ 、右側（R side）にpHが1.5の水を100 cm $^3$ 仕込み、23℃で膜輸送を行った。時間の経過と共に右側のSc $^{3+}$ の濃度が増大し、左側のSc $^{3+}$ の濃度が減少する。一方、Fe $^{3+}$ の濃度は殆ど変化しない。従って、Sc $^{3+}$ 及びFe $^{3+}$ -L-アスコルビン酸とキレート剤との相互作用のpH依存性（極限面積とpHの関係）に基づいて決定した上記膜輸送条件は、Sc $^{3+}$ を選択的に輸送し、L-アスコルビン酸を加えたFe $^{3+}$ との混合系から分離する条件として適切であることが判る。

## （発明の効果）

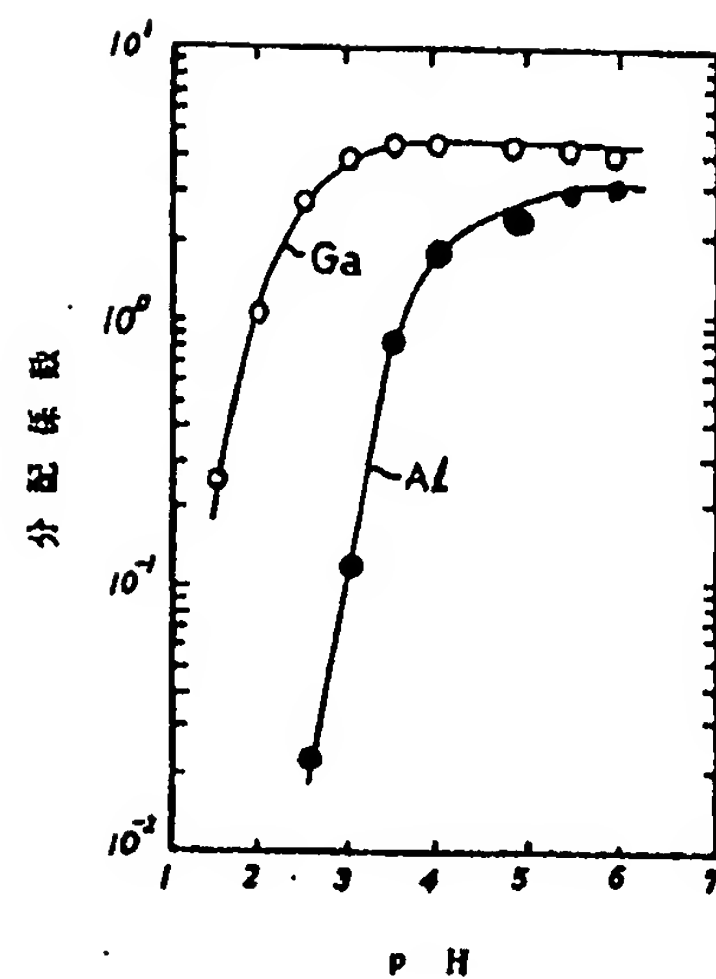
本発明の膜輸送における輸送条件の決定方法によれば、有価金属等の特定物質と両親媒性化合物との相互作用を精度良く把握することができる

ンと各金属イオンとの相互作用を示す $\alpha$ -A曲線を示すグラフである。

特許出願人 宇部興産株式会社  
代理人 弁理士 羽 島 修

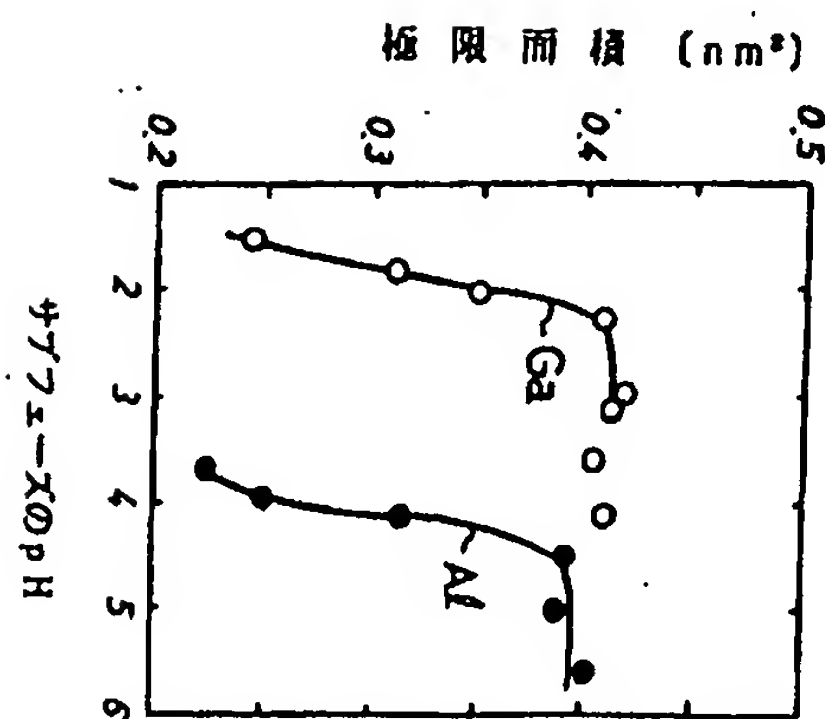


第 4 図

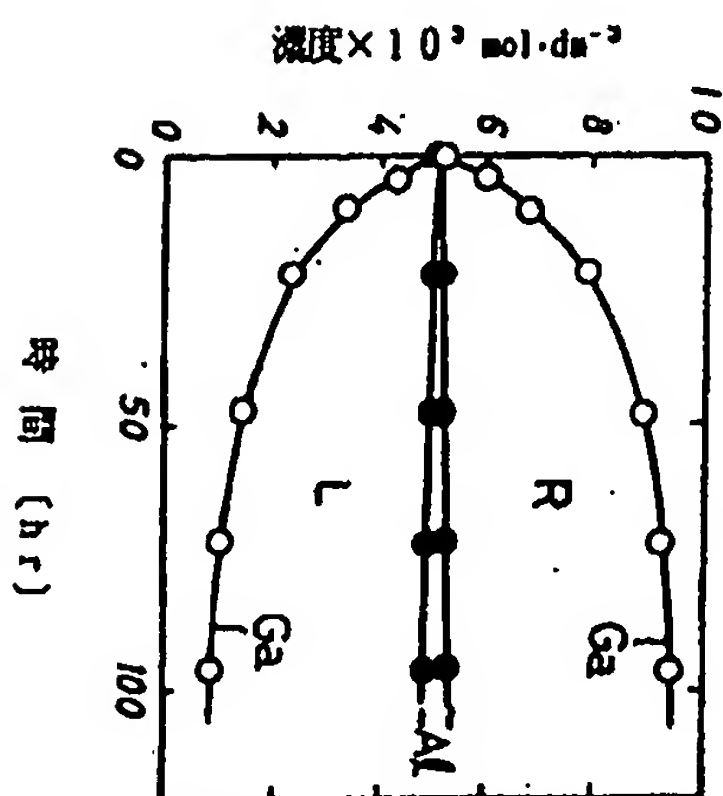


キレート剤  $2.1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 1-デカノール/ヘロシン 1/2.58  
 (体積比) 溶液:  $[\text{Ga}^{3+}] = [\text{Al}^{3+}]$   
 $= 5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 キレート剤  $2 / \text{Ga}^{3+} \text{ or } \text{Al}^{3+} = 1/3$  (モル比)  
 8時間

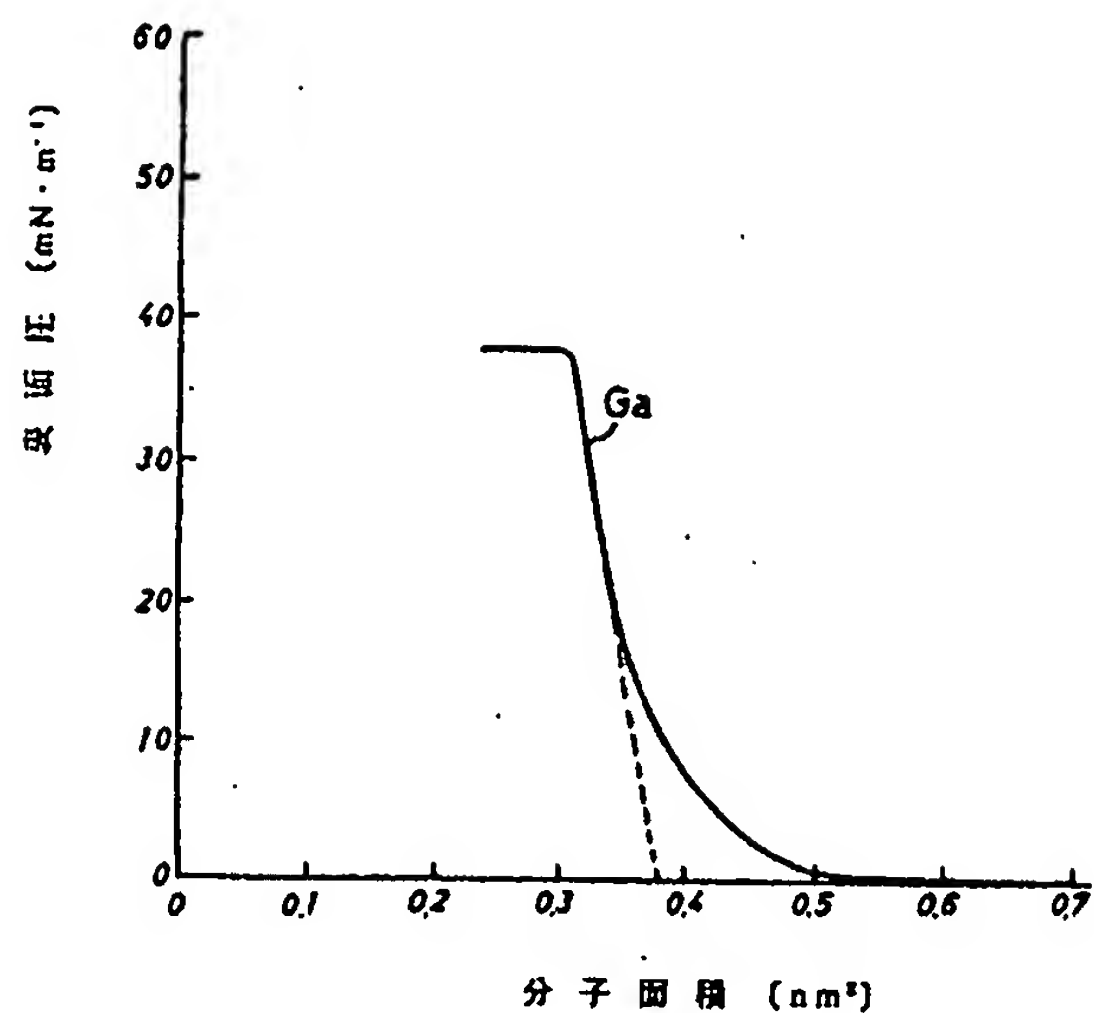
第 2 図



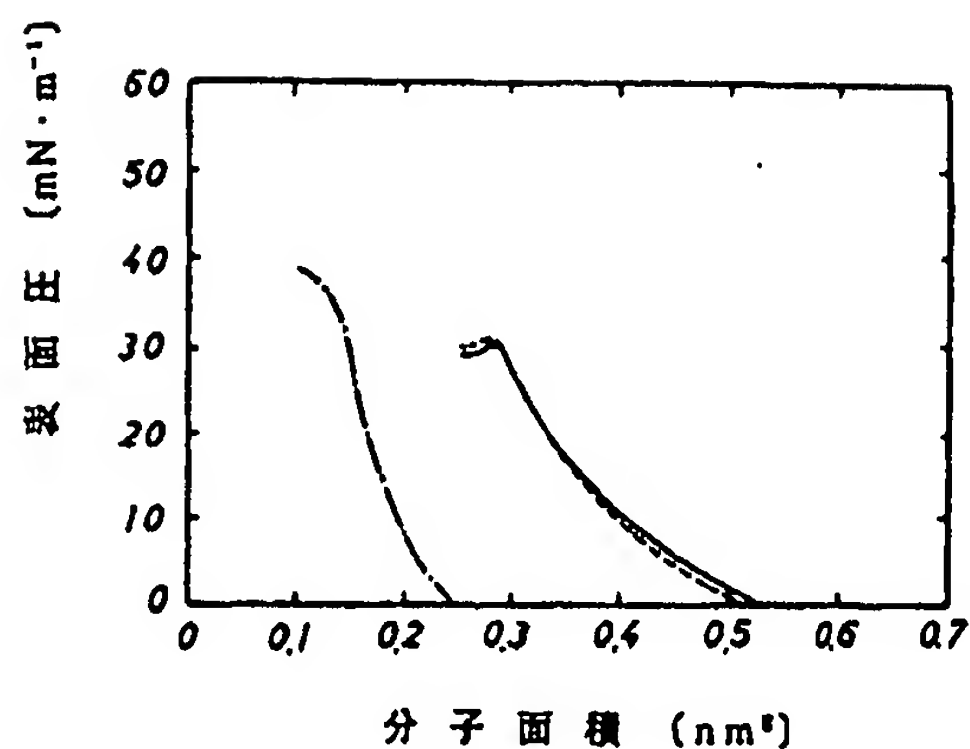
第 3 図



第 1 図



第 6 図



サブフェーズの  $pH=2.40$ , 圧縮速度  $=14 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ ;  
 $23^\circ\text{C}$   
 — ;  $\text{Ga}^{3+}$ - $\text{Al}^{3+}$ 混合サブフェーズ ( $[\text{Ga}^{3+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] = 3.88 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Al}^{3+}] / [\text{Ga}^{3+}] = 388$  (モル比))  
 ..... ;  $\text{Ga}^{3+}$ 単独サブフェーズ ( $[\text{Ga}^{3+}] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  
 ——— ;  $\text{Al}^{3+}$ 単独サブフェーズ ( $[\text{Al}^{3+}] = 3.88 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

第 5 図

